

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-128369

(43)Date of publication of application : 28.04.1992

(51)Int.Cl.

C23C 14/34

(21)Application number : 02-106898

(71)Applicant : SUMITOMO CEMENT CO LTD

(22)Date of filing : 23.04.1990

(72)Inventor : KONISHI MIKIRO
MIYAZAWA YOICHI
MORIOKA TARO**(54) TARGET FOR SPUTTERING OF SILICON CARBIDE AND ITS PRODUCTION****(57)Abstract:**

PURPOSE: To obtain a dense target of high purity comprising silicon carbide sintered body without adding a sintering agent by mixing a first silicon carbide powder and a second carbide powder of small particle diameter obtained by gas phase reaction, heating and sintering the mixture.

CONSTITUTION: The first silicon carbide powder having 0.1-10 μ m average particle size and the second carbide powder having $\leq 0.1\mu$ m average particle diameter are prepared. The second silicon carbide powder is prepared by introducing a gaseous starting material of silane compd. or halogenated silicon and hydrocarbon into a nonoxidative plasma atmosphere and effecting the reaction in a gas phase at the pressure ranging from 1 atm. to 0.1Torr. The first silicon carbide powder and the second carbide powder are mixed, molded into a target shape, heated and sintered without using a sintering agent. The obtd. target for silicon carbide sputtering consists of a silicon carbide sintered body having $\geq 2.8\text{g/cm}^3$ density and $\leq 1\Omega\cdot\text{cm}$ electric resistivity at room temp. and shows no decrease in mechanical strength or high thermal conductivity.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑫ 公開特許公報(A)

平4-128369

⑤ Int. Cl.⁵

C 23 C 14/34

識別記号

庁内整理番号

9046-4K

⑬ 公開 平成4年(1992)4月28日

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全6頁)

⑭ 発明の名称 炭化珪素スパッタリング用ターゲット及びその製造方法

⑮ 特 願 平2-106898

⑯ 出 願 平2(1990)4月23日

⑰ 発 明 者 小 西 幹 郎 千葉県船橋市豊富町585 住友セメント株式会社新規事業本部セラミックス事業推進部内

⑱ 発 明 者 宮 沢 陽 一 千葉県船橋市豊富町585 住友セメント株式会社新規事業本部セラミックス事業推進部内

⑲ 発 明 者 森 岡 太 郎 千葉県船橋市豊富町585 住友セメント株式会社新規事業本部セラミックス事業推進部内

⑳ 出 願 人 住友セメント株式会社 東京都千代田区神田美土代町1番地

\r\n㉑ 代 理 人 弁理士 土 橋 皓

明 細 書

1. 発明の名称

炭化珪素スパッタリング用ターゲット
及びその製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) 焼結助剤無添加で焼結されてなり、焼結体密度が2.8g/cm³以上で、室温での電気比抵抗値が1Ω・cm以下の炭化珪素焼結体からなる炭化珪素スパッタリング用ターゲット。

(2) 平均粒子径が0.1~10μmの第1の炭化珪素粉末と、非酸化性雰囲気中のプラズマ中にシラン化合物またはハロゲン化珪素と炭化水素とからなる原料ガスを導入し、反応系の圧力を1気圧未満から0.1torrの範囲で制御しつつ気相反応させることによって合成された平均粒子径が0.1μm以下の第2の炭化珪素粉末とを混合し、これを加熱し焼結することによって炭化珪素焼結体からなるスパッタリング用ターゲットを得ることを特徴とする炭化珪素スパッタリング用ターゲットの製造方法。

(3) 非酸化性雰囲気中のプラズマ中にシラン化合物またはハロゲン化珪素と炭化水素とからなる原料ガスを導入し、反応系の圧力を1気圧未満から0.1torrの範囲で制御しつつ気相反応させることによって合成された平均粒子径が0.1μm以下である炭化珪素超微粉末を加熱し、焼結することによって炭化珪素焼結体からなるスパッタリング用ターゲットを得ることを特徴とする炭化珪素スパッタリング用ターゲットの製造方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、導電性、熱伝導性に優れたスパッタリング用ターゲットとして、特に直流スパッタリングにも好適に使用される高純度で緻密質の炭化珪素スパッタリング用ターゲットと、その製造方法に関するものである。

(従来技術)

炭化珪素は常温および高温で化学的に極めて安定なもので、耐酸化性、熱伝導性、高温での機械

的強度などに優れているため、これを基体上に薄膜化したものは精密金型部品や半導体製造用装置部品、各種電子デバイスなどに有用なものとされている。また、最近では炭化珪素薄膜をコンピュータの記録媒体である磁気ディスクの耐摩耗保護膜として使用することが検討されており、ますます産業上の利用分野が広がりつつある。

このような炭化珪素薄膜の作成方法には、従来からの真空蒸着法、CVD法（化学気相蒸着法）スパッタリング法などが広く使用されているが、中でもスパッタリング法は、他の方法に比較して基体の選択性、量産性、製造コストなどの点で有利とされている。しかし、スパッタリング法では、成膜速度、膜特性などは使用するターゲット材の性状に大きく左右されるため、炭化珪素薄膜の作成においてもターゲットとなる炭化珪素焼結体の特性向上が強く要求されている。

従来、このような炭化珪素薄膜の作成に使用されているスパッタリング用ターゲットとしては、例えば炭化珪素粉末をそのまま焼き固めた多孔質

分となる。

一方、スパッタリング法には大別して直流スパッタリングと高周波スパッタリングとがある。直流スパッタリングは装置が簡略化でき量産性に優れる反面、ターゲット材には金属や半導体などの導電性を有するものしか使用できないという欠点がある。高周波スパッタリングは絶縁物であってもターゲットに使用することは可能であるが、直流スパッタリングと比較して装置が高価であり、また電力制御の精度が低いという欠点がある。

そこで、上述したような炭化珪素焼結体は電気比抵抗値が高いため、直流スパッタリング装置のターゲットには使用できず、従って炭化珪素薄膜の量産性やコストなどの点で不利があった。

本発明はこのような技術背景に鑑みてなされたもので、その目的とするところは、焼結助剤を添加することなく、高純度で緻密質の炭化珪素焼結体を得、これにより炭化珪素本来の優れた機械的特性、高熱伝導性等を有し、室温での電気比抵抗

(2) 炭化珪素焼結体や、もしくは炭化珪素粉末にホウ素やアルミニウム、ベリリウム等の焼結助剤を添加して緻密に焼結した炭化珪素焼結体があった。
(発明が解決しようとする課題)

しかしながら、上記の炭化珪素焼結体をスパッタリング用ターゲットとして使用するにあたっては以下のような不都合がある。

①多孔質の炭化珪素焼結体をスパッタリング用ターゲットとして使用する場合には、多孔質であることから機械的強度、耐熱衝撃性が低く、スパッタリング時に割れや欠け、粒子の脱落等を生じ易いため安定な薄膜形成が難しい。また、スパッタリング装置に取り付ける際やハンドリング時に細心の注意が必要となる。

②焼結助剤を添加した炭化珪素焼結体をスパッタリング用ターゲットとして使用する場合には、焼結助剤がそのまま不純物として焼結体中に残留しているので、形成される薄膜は高純度のものが得られず、また、これらの不純物が薄膜中で偏析し易いため、膜の均質性や基体への密着強度が不十

値が $1\Omega\cdot\text{cm}$ 以下と優れた導電性を示す炭化珪素スパッタリング用ターゲットおよびその製造方法を提供することにある。

(課題を解決するための手段)

本発明者らは上記目的を達成すべく鋭意研究を重ねた結果、平均粒子径が $0.1\sim 10\mu\text{m}$ の第1の炭化珪素粉末と非酸化性雰囲気中のプラズマ中にシラン化合物またはハロゲン化珪素と炭化水素とからなる原料ガスを導入し、反応系の圧力を1気圧未満から 0.1 torr の範囲で制御しつつ気相反応させることによって合成された平均粒子径が $0.1\mu\text{m}$ 以下の第2の炭化珪素粉末とを混合し、これを加熱し、焼結することによって炭化珪素焼結体を得、この焼結体をスパッタリング用ターゲットとするか、または単に非酸化性雰囲気中のプラズマ中にシラン化合物またはハロゲン化珪素と炭化水素とからなる原料ガスを導入し、反応系の圧力を1気圧未満から 0.1 torr の範囲で制御しつつ気相反応させることによって合成された平均粒子径が $0.1\mu\text{m}$ 以下である炭化珪素超

微粉末を加熱し、焼結することによって炭化⁽³⁾珪素焼結体を得、この焼結体をスパッタリング用ターゲットとすることにより機械的高強度、高熱伝導性を損なうことなく、焼結体密度 2.8 g/cm^3 以上で、室温での電気比抵抗値が $1 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下の炭化珪素焼結体からなる炭化珪素スパッタリング用ターゲットが得られることを究明し、上記課題を解決した。

以下、本発明の炭化珪素スパッタリング用ターゲットをその製造方法に基いて詳細に説明する。

まず、平均粒子径が $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ の第1の炭化珪素粉末と平均粒子径が $0.1 \mu\text{m}$ 以下の第2の炭化珪素粉末とを用意する。ここで第1の炭化珪素粉末としては、一般に使用されるものでよく、例えばシリカ還元法、アチソン法等の方法によって製造されたものが用いられる。但し、センサーや半導体素子等の電子デバイス製造工程において使用されるスパッタリング用ターゲットを製造する場合には、高純度が要求されるので、酸処理等を施した高純度粉末を使用する必要がある。

次に、上記第1の炭化珪素粉末と第2の炭化珪素粉末とを混合して混合物とする。ここで、第1の炭化珪素粉末と第2の炭化珪素粉末とを混合するにあたっては、第2の炭化珪素粉末の配合量を $0.5 \sim 50$ 重量%の範囲とすることが好適とされる。すなわち、第2の炭化珪素粉末の配合量を 0.5 重量%未満とすると、この炭化珪素粉末を配合した効果が十分に発揮されず、また 50 重量%を越えて配合しても、焼結体密度がほぼ横這いになってその効果が得られないからである。しかし、上述した電子デバイス製造用の薄膜形成装置などに使用されるスパッタリング用ターゲットのように高純度が要求される場合には、第2の炭化珪素粉末のみから焼結体を製造した方がよい。すなわち、第2の炭化珪素粉末は高純度ガスを原料として合成されているため、その含有不純物量が数ppm以下と極めて純度が高いからである。

その後、上記混合物または第2炭化珪素粉末をスパッタリング用ターゲットとしての所望する形状に成形し、得られた成形体を $1800 \sim$

第1の炭化珪素の結晶相としては非晶質、 α 型、 β 型あるいはこれらの混合相のいずれでもよい。また、この炭化珪素粉末の平均粒子径としては、 $0.1 \sim 1 \mu\text{m}$ にするのが焼結性がよくなることから望ましい。

また、第2の炭化珪素粉末としては、非酸化性雰囲気のプロプラズマ中にシラン化合物またはハロゲン化珪素と炭化水素の原料ガスを導入し、反応系の圧力を1気圧未満から 0.1 torr の範囲で制御しつつ気相反応させることによって得られたものを使用する。例えば、モノシランとメタンとからなる原料ガスを高周波により励起されたアルゴンプラズマ中に導入して合成を行うと、平均粒子径が $0.02 \mu\text{m}$ で、アスペクト比の小さい β 型超微粉末が、また合成条件によっては α 型と β 型との混合相が得られる。このようにして得られた超微粉末は焼結性が非常に優れているため、上記第1の炭化珪素粉末と混合するのみで、焼結助剤を添加することなく高純度かつ緻密質の炭化珪素焼結体を得ることができるようになる。

2400°C の温度範囲で加熱し、さらに焼結助成無添加で焼結して炭化珪素スパッタリング用ターゲットを得る。炭化珪素粉末の成形にあたっては、プレス成形法、押出成形法、射出成形法などの従来からの公知の方法を採用することができる。この場合、成形バインダとしてはポリビニルアルコールやポリビニルピロリドンなどを使用することができ、必要に応じてステアリン酸塩などの分散剤を添加してもよい。

また、焼結にあたっては、常圧焼結、雰囲気加圧焼結、ホットプレス焼結、あるいは熱間静水圧焼結(HIP)などの従来の方法が採用可能であるが、より高密度で導電性に優れた炭化珪素スパッタリング用ターゲットを得るためにはホットプレス等の加圧焼結法を採用することが望ましい。焼結温度についても特に限定されるものではないが、 1900°C より低い加熱温度では焼結不足が生じ、また 2300°C より高い加熱温度では炭化珪素の蒸発が起こり易くなり、粒子の成長によって焼結体の強度や靱性が低下する恐れがある

ことから、1900～2300℃の温度範囲で焼結(4)するのが好適とされる。

また、焼結時の雰囲気としては、真空雰囲気、不活性雰囲気もしくは還元ガス雰囲気のいずれも採用可能である。

このようにして得られた炭化珪素スパッタリング用ターゲットは、その焼結体密度が 2.8 g/cm^3 以上(論理密度が 3.21 g/cm^3 以上であることから、論理密度の約87%以上)となる。そして、焼結体密度が 2.8 g/cm^3 以上であることから炭化珪素粒子間の結合力が十分であり、スパッタリング時の粒子の脱落などが少なくなり、またターゲットの寿命も長くなる。さらに、機械的強度も高く、熱放散性にも優れることから、スパッタリング時の耐熱衝撃性が十分なものとなるので、ターゲットの割れや欠け等が少なくなり、またハンドリングに過剰な注意を要することなくなる。

また、この炭化珪素スパッタリング用ターゲットは室温時の電気比抵抗値が $1 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下にな

4ppmのアルミニウム、2ppmのカルシウムが含まれており、ニッケル、クロム、銅の含有量は1ppm未満であった。

次に、この第1の炭化珪素粉末に、四塩化珪素とエチレンとを原料ガスとしてプラズマCVD法により気相合成して得た平均粒子径 $0.01 \mu\text{m}$ 、比表面積 $96 \text{ m}^2/\text{g}$ の非晶質炭化珪素超微粉末(第2の炭化珪素粉末)を5重量%添加し、これをメタノール中にて分散せしめ、さらにボールミルで12時間混合した。

次いで、この混合物を乾燥して内径130mmの黒鉛製モールドに充填し、ホットプレス装置にてアルゴン雰囲気下、プレス圧 400 kg/cm^2 、焼結温度 2200°C の条件で90分間焼結した。

得られた炭化珪素焼結体の密度を調べたところ、 2.9 g/cm^3 であった。また、この焼結体の室温時における3点曲げ強度は、JIS R-1601に準拠して測定したところ 48.7 kg/mm^2 であり、 1500°C 、大気

るので、構造が簡略な直流スパッタリング装置への使用が可能となり、また炭化珪素薄膜の成膜速度も向上することから、量産性やコストの点で有利となる。

そして、この炭化珪素スパッタリング用ターゲットは焼結助剤を添加していないため、遊離炭素および遊離シリカ以外の不純物含有量を数ppm以下とすることが可能である。したがって、高純度が要求される電子デバイス用の薄膜形成に使用しても、高純度かつピンホールの極めて少ない、密着強度に優れた膜が得られる。

(実施例)

以下、実施例により本発明をさらに具体的に説明する。

(実施例1)

第1の炭化珪素粉末として、平均粒子径が $1.1 \mu\text{m}$ 、BET比表面積値 $1.7 \text{ m}^2/\text{g}$ のβ型炭化珪素粉末を使用した。この粉末中の含有金属不純物量を調べたところ、3ppmのナトリウム、1ppmのカリウム、11ppmの鉄、

中における3点曲げ強度は 50.2 kg/mm^2 であった。さらに室温時の電気比抵抗値を四端子法で測定したところ $0.05 \Omega \cdot \text{cm}$ であり、室温時の熱伝導率はレーザーフラッシュ法で測定すると $180 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ であった。また、焼結体中の含有不純物量をアーク発光分析で調べたところ、鉄が5ppm、アルミニウムが18ppm、カルシウムが3ppm、銅が2ppmでありナトリウム、カリウム、クロム、ニッケルはいずれも1ppm未満であった。

次いで、この直径130mm、厚さ15mmの円板状炭化珪素焼結体の表面に付着した炭素を除去し、その上下両側を研削して炭化珪素スパッタリング用ターゲットとした。

これを直流二極スパッタリング装置のスパッタリング用ターゲットとして使用し、シリコン基板の上に炭化珪素薄膜の形成を行なった。第1図は、本実施例で使用した直流二極スパッタリング装置の構成図であり、1は真空容器、2は負高電圧電極、3はシールド板、4は本発明の炭化珪素

スパッタリング用ターゲット、5はシャッタ、6はシリコン製基板、7はガス導入口、8は真空排気口である。スパッタリング条件は、アルゴン雰囲気下、圧力0.1 torr、電源出力2 KWとした。

その結果、基板上に形成された炭化珪素膜にはピンホールや剥がれはほとんど認められず、均質であるなどの優れた成膜特性が得られた。また、使用後の炭化珪素スパッタリング用ターゲットは、割れや欠け等がなく良好なスパッタリングを行なえることが確認された。

一方、比較のために本発明のスパッタリング用ターゲットを高周波スパッタリング装置に取り付けて、電源出力2 KWで炭化珪素膜の形成を行なったところ、その成膜速度は直流スパッタリングに比べて約40%低下した。

(実施例2～4)

実施例1と同一の炭化珪素粉末(第1の炭化珪素粉末)に、モノシランとメタンとを原料ガスとしてプラズマCVD法により気相合成した平均粒

子径0.02 μm 、BET比表面積値70 m^2/g の β 型炭化珪素超微粉末(第2の炭化珪素粉末)を5～50重量%添加し、実施例1と同一の条件で焼結して炭化珪素焼結体を製造した。

得られた炭化珪素焼結体の焼結体密度、室温時の3点曲げ強度、1500℃での3点曲げ強度、室温時の電気比抵抗値、室温時の熱伝導率を実施例1と同一の方法でそれぞれ調べ、その結果を実施例1の測定結果とともに第1表に示す。第1表に示した結果より、異種原料ガスから合成された炭化珪素超微粉末を使用しても、また炭化珪素超微粉末の添加量を変えても、本発明の効果が十分得られることが確認された。

これらの焼結体中に含まれる不純物量を実施例1と同一の方法で調べた結果、いずれの焼結体も合計不純物量が数十ppm以下であった。

(実施例5)

モノシランとメタンとを原料ガスとしてプラズマCVD法により気相合成した平均粒子径0.03 μm 、BET比表面積値49 m^2/g の β 型炭化珪素超微粉末をメタルノール中にて分散せしめ、さらにボールミルで12時間混合した。

次に、この混合粉末を乾燥し造粒して粉末を得、これを実施例1と同一の条件で焼結して炭化珪素焼結体を製造した。

得られた炭化珪素焼結体の密度を調べたところ3.1 g/cm^3 であった。また、この炭化珪素焼結体の室温時の3点曲げ強度、1500℃での大気中の3点曲げ強度、室温時の電気比抵抗値、室温時の熱伝導率を実施例1と同一の方法で測定したところ、それぞれ74.0 kg/mm^2 、75.2 kg/mm^2 、0.03 $\Omega \cdot \text{cm}$ 、191 $\text{W}/\text{m} \cdot \text{K}$ であった。(第1表に併記)

さらに、この炭化珪素焼結体の不純物分析を実施例1と同一の分析方法で調べたところナトリウムが3ppm、鉄が3ppm、アルミニウムが

第1表

実施例	第1の炭化珪素粉末(重量%)		第2の炭化珪素粉末(重量%)		焼結体密度(g/cm^3)	室温時の3点曲げ強度(kg/mm^2)	1500℃の3点曲げ強度(kg/mm^2)	室温時の電気比抵抗値($\Omega \cdot \text{cm}$)	室温時の熱伝導率($\text{W}/\text{m} \cdot \text{K}$)
	非結晶	β 型	非結晶	β 型					
1	95	0	5	0	2.9	48.7	50.2	0.05	180
2	95	0	5	0	2.9	48.0	48.5	0.05	184
3	85	0	15	0	3.0	58.7	58.2	0.02	179
4	50	0	50	0	3.1	60.8	68.4	0.03	194
5	0	100	0	100	3.1	74.0	75.2	0.03	191

2ppm、クロムが1ppm含まれており、カリウム、カルシウム、ニッケル、銅は1ppm未満であった。

以上の結果から、炭化珪素超微粉末だけを原料とした炭化珪素焼結体はより高強度かつ高純度であることが確認され、超高純度薄膜の形成に使用可能なスパッタリング用ターゲットとなり得ることが判明した。

(発明の効果)

以上説明したように、本発明における炭化珪素スパッタリング用ターゲットは、緻密質で高純度であることから、スパッタリング中でも粒子の脱落等がなく、安定的なスパッタリングが続けられる。また、高純度が要求される電子デバイスなどの薄膜形成に際しても、高純度で密着強度に優れた緻密質の膜を信頼性高く得ることができる。さらに、本発明の炭化珪素スパッタリング用ターゲットは、従来の炭化珪素スパッタリング用ターゲットと比較して機械的強度や熱伝導性に優れるため、スパッタリング時の熱衝撃に強く、ター

ゲットの割れや欠け等の発生を少なくすることができる。また、ターゲットの取り付けや取り外し等のハンドリングが容易となる。加えて、優れた導電性を有するので、直流スパッタリングが可能となることから、装置の簡略化、成膜速度の向上などが果たせ、その結果、量産性や製造コストの面で有利となる。

そして、これにより炭化珪素スパッタリング用ターゲットを使用して形成された炭化珪素膜は、センサーや半導体素子の電子デバイスから金型精密部品、X線反射鏡などの機械部品にまで幅広く使用でき、産業上多大な効果を奏するものとなる。

一方、本発明に係る炭化珪素スパッタリング用ターゲットの製造方法によれば、焼結助剤無添加で緻密焼結を行なうことができることから、極めて高純度かつ高密度な焼結体を得ることができ、よって炭化珪素本来の性質である機械的高強度、高熱伝導性を併せ持ち、しかも導電性に優れた炭化珪素スパッタリング用ターゲットを製造するこ

とができる。

4. 図面の簡単な説明

第1図は直流二極スパッタリング装置の構成図を示したものである。

- | | |
|----------------------|------------|
| 1……真空容器 | 2……負高電圧極 |
| 3……シールド板 | |
| 4……炭化珪素スパッタリング用ターゲット | |
| 5……シャッタ | 6……シリコン製基板 |
| 7……ガス導入口 | 8……真空排気口 |

特許出願人 住友セメント株式会社
代理人 弁理士 土 橋 皓

第 1 図

